

テルル蒸着膜に関する研究

著者	奥山 克郎
号	257
発行年	1975
URL	http://hdl.handle.net/10097/11206

氏 名	おくやま かつ ろう 奥 山 克 郎
授 与 学 位	工 学 博 士
学 位 授 与 年 月 日	昭 和 5 0 年 1 0 月 8 日
学 位 授 与 の 根 拠 法 規	学 位 規 則 第 5 条 第 2 項
最 終 学 歴	昭 和 3 8 年 3 月 東北大学工学部電子工学科卒業
学 位 論 文 題 目	テルル蒸着膜に関する研究
論 文 審 査 委 員	東北大学教授 和田 正信 東北大学教授 吉田 重知 東北大学教授 高橋 正 東北大学教授 柴田 幸男 東北大学教授 小野 正一 東北大学助教授 渡辺 英夫

論 文 内 容 要 旨

第 1 章 緒 論

TeはⅥ族の元素半導体で，室温におけるバンドギャップは0.34 eVで赤外部に感度を有し，また顕著なピエゾ効果を示す。その蒸着膜はMIS型薄膜FETに利用されるほか，感圧トランスジューサや赤外線検知器への応用も考えられる。しかし，Te蒸着膜についての体系的な研究は，これまでなされなかった。

本論文において，(1)Te蒸着膜を上記電子素子に応用する際重要な，結晶性と電気的性質のすぐれた（方位配向をした結晶粒径の大きい，ホール移動度が高く，キャリア密度の低い）Te膜を蒸着形成する条件を詳細に明らかにするとともに，(2)Te膜を流れるキャリアの散乱機構に関し実

験と計算を行い、支配的な散乱機構を明らかにし、(3)Te膜を電子素子に应用する際必要な金属電極とのコンタクト、SiO₂絶縁体膜間の界面単位密度などの周辺問題を解明する。また、これまでの常識に反する現象（低温基板での結晶成長、高速蒸着での結晶成長）が見い出され、一つの解釈が与えられている。

第2章 室温基板に蒸着したTe膜

室温ガラス基板に大きな結晶粒径の、したがってホール移動度の高いTe膜を形成する条件が明らかにされる。ガラス基板に予備蒸着した島状AuがTeの結晶成長を促進する核中心として働くことは報告されているが、¹⁾ここでは最も効果的にTeの結晶成長を促進するAu核中心の条件（被覆率にして2.5～5%）を見出し、さらに島状AgもTeの結晶成長を促進する働きがあることを示す。島状AuおよびAgは、Teの蒸着初期にTeと合金層を形成することを明らかにしたあと、この合金層がTeの結晶成長に必要な活性化エネルギーを引き下げる役割を果し、このため結晶成長が促進されると考察している。

次に、Te蒸着膜の結晶粒径はTe蒸着速度に強く依存し、これまでの常識とは逆に、蒸着速度が高くなると急激に粒径が成長することを明らかにする。得られた結果の一例を図1に示す。この図より、蒸着速度の効果およびAu核中心の効果が明白である。高速蒸着での予測に反するTe膜の結晶成長は、Te原子の基板表面での高い移動度に支えられ、Te原子が急激に凝縮する際膜内に放出される凝縮潜熱の集積が駆動力となっておりと考察されている。

蒸着速度に対するTe膜のホール移動度 μ_H は、図2に示したように結晶粒径の大き

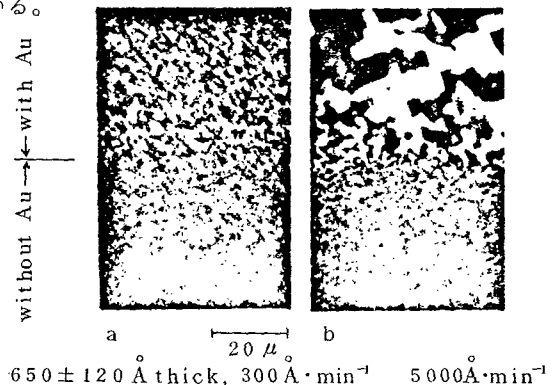


図1 蒸着速度の異なるTe膜の偏光顕微鏡写真

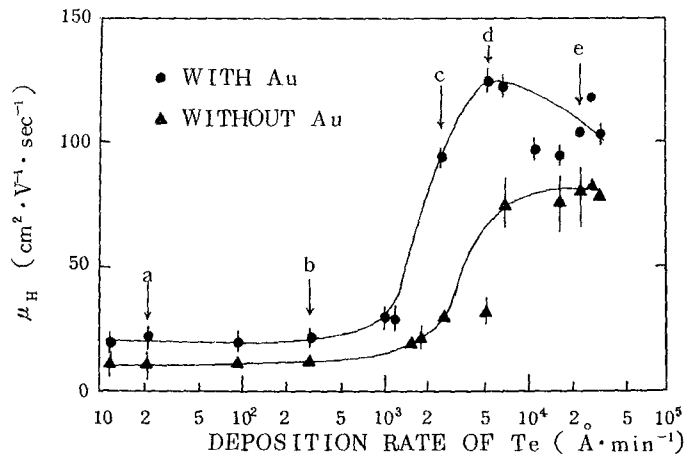


図2 蒸着速度に対するTe膜のホール移動度

さとよく対応し、蒸着速度が高くなると急激に増大することが明らかである。このときのキャリア密度は $(2 \sim 6) \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ とやや高いのが欠点である。

次に、Te 膜の結晶粒径は膜厚にも強く依在し、数 100 \AA の厚さになって急速に成長することが示される。また、蒸着条件による Te 膜の結晶配向の違いを検討し、高速蒸着において Te の六方 C 軸が基板に平行になることを明らかにしている。

第 3 章 低温および高温基板に蒸着した Te 膜

蒸着時の基板温度が Te 膜の結晶粒径，方向配向，ホール移動度，キャリア密度に与える効果を、 -150°C から $+270^\circ\text{C}$ の広い温度範囲で調べ、きわめて特異な現象を見い出している。すなわち、Te の結晶粒径は基板温度 $T_s = 50^\circ\text{C}$ 付近を境にこれより高温になるほど、そして低温になるほど ($-84^\circ\text{C} < T_s < 50^\circ\text{C}$ の範囲で) 予測に反し顕著に成長することが明らかにされる。 $T_s < -84^\circ\text{C}$ になると結晶粒径はふたたび減少する。得られた Te 膜の表面観察写真を図 3，図 4 に示す。

結晶粒径の特異な基板温度依存性を端的に反映し、Te 膜のホール移動度 μ_H は図 5 にプロットしたような基板温度依存性を示す。一方、キャリア密度 P は基板温度の上昇とともに漸次減少し、図 6 のようになる。

$T_s = 270^\circ\text{C}$ の基板で得られる $\mu_H = 280 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{Sec}^{-1}$ と $P = 1.5 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ の値は、これまで知られている Te 蒸着膜の μ_H で最も高く (バルクの約 $1/3$)、 P では最も低い値である。

$T_s = 50^\circ\text{C}$ を境に二つの温度領域で蒸着された Te 膜では、結晶粒径，形状，表面の粗さ，Au 核中心の果す役割に明白な違いが見られ、Te 蒸着膜の結晶成長に関し、 $T_s = 50^\circ\text{C}$ を境にして二つの成長機構の存在を示唆している。 $T_s > 50^\circ\text{C}$ における粒径の成長は、基板からのエネルギーの供給による常識的な結晶成長と考えられる。一方、 $T_s < 50^\circ\text{C}$ における粒径の成長は、基板温度の低下とともに Te 蒸気の過飽和度が高くなり、Te 蒸気が基板に急速に凝縮する際放出される凝縮熱の集積が結晶成長の駆動力となるためと考察される。Te 原子の基板表面での移動度が高いため、低温でもかなり自由に基板上を原子が運動できることがこの現象を支える条件と思われる。

第 4 章 Te 蒸着膜の熱処理効果

まず、蒸気圧が高く熱処理しにくい Te 膜の熱処理方法として、アルゴンガス中 450°C ，短時間 (5 分) の熱処理が有効であることを示す。次に、この方法を用い種々の蒸着条件で作成された Te 膜を熱処理し、結晶粒径，方位配向，ホール移動度，キャリア密度に対する効果を明らかにする。さらに、Te 蒸気中 500°C 5 分間の熱処理も試みられている。

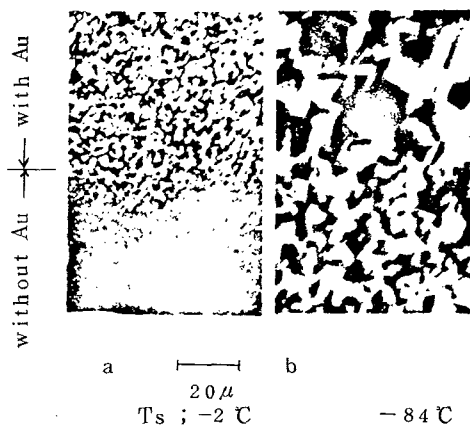


図3 低温基板に蒸着したTe膜の偏光顕微鏡写真 膜厚は $1,000 \pm 100 \text{ \AA}$

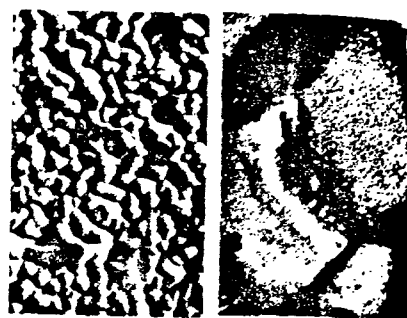


図4 高温基板に蒸着したTe膜のレプリカによる顕微鏡写真 膜厚は $2,400 \sim 4,000 \text{ \AA}$

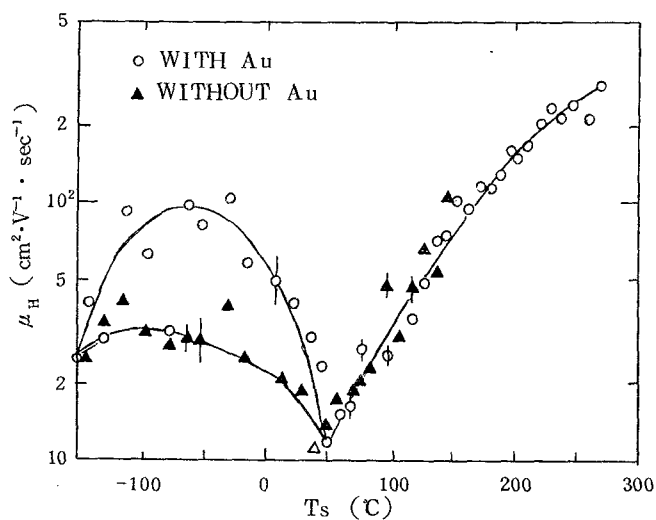


図5 蒸着時の基板温度に対するTe膜のホール移動度

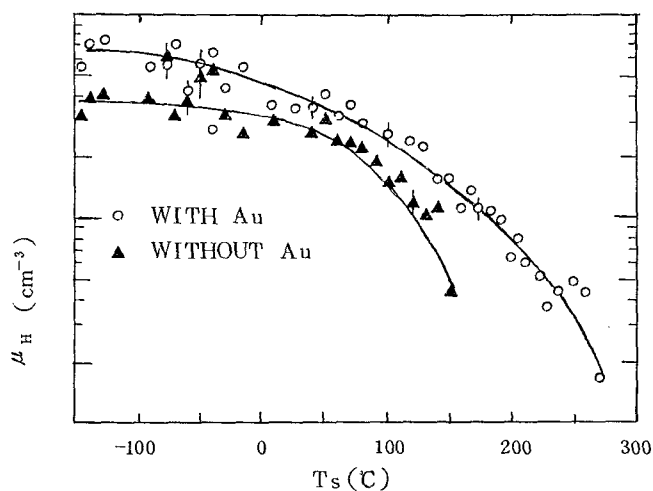


図6 蒸着時の基板温度に対するTe膜のキャリア密度

第5章 Te 蒸着膜におけるキャリアの散乱機構

結晶粒径の異なる Te 膜のホール移動度の温度依存性を測定し、単結晶理論に基づいて計算した格子散乱移動度およびイオン化不純物散乱移動度と比較を行う。その結果、結晶粒径の大きい Te 膜では、室温で格子散乱が支配的であるが、低温域では結晶粒界による散乱の影響が大きいこと、また、結晶粒径の小さい Te 膜では、低温から 60℃ にいたるすべての温度領域で粒界散乱が支配的であることが明らかにされる。ホール移動度のゲート電界依存性の測定データも、上記の考えを支持する結果となっている。

第6章 Te 蒸着膜と金属電極のコンタクト

Te 膜を電子素子に応用する際知る必要のある Te 蒸着膜と種々の金属電極とのコンタクトについて検討する。まず、Au, Ni, Co, Sb は Te 膜に対し空气中ですべてオーミックであるが、Al はブロッキングになることが示される。しかし、Al も Te に蒸着後空气にさらさない限りオーミックであり、N₂ ガスの導入によってもオーミックのままであること、空気または O₂ ガスを導入するとブロッキングに移行することが明らかにされる。このブロッキングに移行する速度は、Te 膜の結晶粒径の関数であり、粒径の小さい Te 膜ほど短時間でブロッキングに変化することから、Te-Al コンタクトも本質的にはオーミックであるが、空气中では酸素が Te 膜の結晶粒界を拡散し、界面の Al を酸化するためと考察されている。

第7章 Te-SiO₂ 蒸着膜の界面準位密度

Te 蒸着膜を MIS 型 FEF に応用する際特性の不安定さや、経時変化の原因となる Te-絶縁体層（ここでは SiO₂ 蒸着膜）間の界面準位密度を減少させる方法を検討する。種々の蒸着条件で形成した Te-SiO₂ 間の界面準位密度のエネルギー分布を C-V 法により測定し、価電子帯近傍で最も界面準位密度の低い場合は、SiO₂ 蒸着後基板を 150℃ に加熱して Te を蒸着したときであり、このときの界面準位密度 $2 \times 10^{12} \text{ cm}^{-2} \cdot \text{eV}^{-1}$ は、すべて室温で形成した場合の約 1/5 に減少することを示す。

第8章 結 論

本研究を通して、すぐれた結晶性と電気的性質を有する Te 蒸着膜の形成方法が広範囲にわたり明らかにされ、Te 膜を流れるキャリアの散乱機構および電子素子へ応用する際必要な金属電極とのコンタクト、界面準位密度などの周辺問題が解明された。また、この過程で、これまでの常識に反する特異な現象（低温基板での結晶成長、高速蒸着での結晶成長）が見い出され、その説明が与えられた。

1) R. W. Dutton and R. S. Muller; Proc. IEEE, **59** (1971) 1511.

審 査 結 果 の 要 旨

テルルは数少ない元素半導体の一つで、周期表第Ⅵ族に属しているが、その物性は必ずしも十分に明らかにされているとはいえない。そこで著者は、テルル蒸着膜について、その作成条件および熱処理の影響を詳細に研究し、金属との接触についても調べ、それらの物性を明らかにする努力をしてきた。本論文はその研究成果をまとめたもので、全文8章よりなる。

第1章は緒論である。第2章では室温の基板でホール移動度の高いテルル蒸着膜を得る方法を明らかにしている。この場合、ガラス基板に島状に金を予備蒸着するが、2.5～5%の被覆率が望ましいこと、島状の銀の予備蒸着も有効であることなど興味ある知見を得ている。

第3章では基板温度の、結晶粒径、方向配向、ホール移動度およびキャリア密度に与える影響を詳細に検討している。そのなかで、基板温度の高い方がホール移動度が大きくなり、270℃で最高 $280\text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$ となるが、一方、-50℃でもかなりホール移動度の高いものが得られることを示し、テルルの急速な凝縮がこれに関与していると推論しているが、これは興味ある示唆である。

第4章では、蒸着膜の熱処理効果を論じている。まず、アルゴンガス中450℃、5分間の熱処理が有効であることを実験的に示し、これが蒸着膜の諸性質に及ぼす影響を論じている。

第5章では、結晶粒径の異なるテルル膜のホール移動度の温度依存性を測定し、単結晶の理論にもとづいた格子散乱移動度およびイオン化不純物散乱移動度の計算結果と比較して、蒸着膜のキャリアの散乱機構を論じている。その結果、粒径の大きい蒸着膜では、室温では格子散乱が支配的であるが、低温では結晶粒界による散乱の影響が大きいことなどを明らかにしている。

第6章では蒸着膜と金属との接触を論じている。Au, Ni, Co, Sbは空气中でオーム接触となるがAlはブロッキング接触となることを示し、Alでも空気にさらされないとオーム接触になることなどを明らかにしている。

第7章では、MIS型FET構造とするため、Te-SiO₂蒸着膜について検討している。界面単位密度のエネルギー分布を容量・電圧法で測定し、その最低値は $2 \times 10^{12}/\text{cm}^2\text{ eV}$ となることおよびそのときの蒸着条件を明らかにしている。

第8章は結論である。

以上要するに本論文は、テルル蒸着膜について、その作成条件と熱処理が結晶性と電気的性質に及ぼす影響を系統的に詳細に検討し、キャリアの散乱機構、金属との接触の性質を解明するなど多くの興味ある知見を加えたものであって、電子材料工学に寄与するところが少なくない。

よって、本論文は工学博士の学位論文として合格と認める。